

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110162
 (43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.CI. H01M 4/58
 H01M 4/02
 H01M 10/40

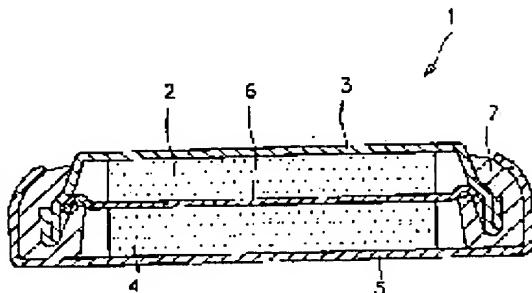
(21)Application number : 2000-301400 (71)Applicant : SONY CORP
 (22)Date of filing : 29.09.2000 (72)Inventor : HOSOYA MAMORU
 TAKAHASHI KIMIO
 FUKUSHIMA GEN

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve an excellent battery property having an excellent electron conductivity.

SOLUTION: A nonaqueous electrolytic battery comprises: a positive electrode having a positive electrode active material which is a composition comprising a compound expressed by formula $LixFePO_4$ (X is more than 0 to 1.0) and a carbon material and whose specific surface area obtained by Brunauer Emmett Teller BET equation is 10.3 m²/g or more; a negative electrode having a negative electrode active material; and a nonaqueous electrolyte. The intensity area ratio A (D/G) is preferable to 0.30 or more when the intensity area D appearing in wave number from 1340 to 1360 cm⁻¹ and the intensity area G appearing in wave number from 1570 to 1590 cm⁻¹ are measured by Raman spectrometry.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-110162

(P2002-110162A)

(43)公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51)Int.Cl. ⁷ H 01 M 4/58 4/02 10/40	試別記号 H 01 M 4/58 4/02 10/40	F 1 H 01 M 4/58 4/02 10/40	ラーマー ⁸ (参考) 5 H 0 2 9 C 5 H 0 5 0 Z B
---	---	--	--

審査請求 未請求 詞求項の数12 OL (全15頁)

(21)出願番号 特願2000-301400(P2000-301400)

(22)出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71)出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 細谷 守
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 高橋 公雄
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

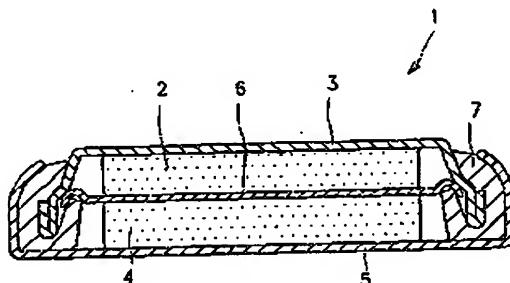
(74)代理人 100007736
弁理士 小池 晃 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活性物質及び非水電解質電池

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 優れた電子伝導性を有し、優れた電池特性を実現する。

【解決手段】 一般式 $L_i_x F e P O_4$ (式中, $0 < x \leq 1$, i は1である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、ブルナウアーエメットテラーの式により求めた比表面積が $1.0 \sim 3 m^2/g$ 以上である正極活性物質を有する正極と、負極活性物質を有する負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池。上記炭素材料は、ラマン分光法において波数 $1340 \sim 1360 cm^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 cm^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 A (D/G) が、 $A (D/G) \geq 0.30$ の条件を満たすことが好ましい。

(2) 特開2002-110162

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 Li_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1$ 、 x である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、
ブルナウアーエメットテラーの式により求めた比表面積が $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする正極活性物質。

【請求項2】 上記炭素材料は、ラマン分光法において波数 $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 A (D/G) が、 $A (D/G) \geq 0.30$ の条件を満たすことを特徴とする請求項1記載の正極活性物質。

【請求項3】 正極活性物質を有する正極と、負極活性物質を有する負極と、非水電解質とを備え。
上記正極活性物質が、一般式 Li_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1$ 、 x である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、ブルナウアーエメットテラーの式により求めた比表面積が $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項4】 上記炭素材料は、ラマン分光法において波数 $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 A (D/G) が、 $A (D/G) \geq 0.30$ の条件を満たすことを特徴とする請求項3記載の非水電解質電池。

【請求項5】 上記非水電解質が、液系非水電解質であることを特徴とする請求項3記載の非水電解質電池。

【請求項6】 上記非水電解質が、ポリマー系非水電解質であることを特徴とする請求項3記載の非水電解質電池。

【請求項7】 一般式 Li_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1$ 、 x である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、
一次粒子の粒径が $3.1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする正極活性物質。

【請求項8】 上記炭素材料は、ラマン分光法において波数 $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 A (D/G) が、 $A (D/G) \geq 0.30$ の条件を満たすことを特徴とする請求項7記載の正極活性物質。

【請求項9】 正極活性物質を有する正極と、負極活性物質を有する負極と、非水電解質とを備え。

上記正極活性物質が、一般式 Li_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1$ 、 x である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、一次粒子の粒径が $3.1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項10】 上記炭素材料は、ラマン分光法において波数 $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 A (D/G) が、 $A (D/G) \geq 0.30$ の条件を満たすことを特徴とする請求項9記載の非水電解質電池。

D とし、波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する強度面積を G としたとき、上記 D と上記 G との強度面積比 A (D/G) が、 $A (D/G) \geq 0.30$ の条件を満たすことを特徴とする請求項9記載の非水電解質電池。

【請求項11】 上記非水電解質が、液系非水電解質であることを特徴とする請求項9記載の非水電解質電池。

【請求項12】 上記非水電解質が、ポリマー系非水電解質であることを特徴とする請求項9記載の非水電解質電池。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムを可逆的にドープ/脱ドープ可能な正極活性物質及びこの正極活性物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、且つ経済的に使用できる電源として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、非水電解質二次電池等が知られている。

【0003】 上記のような二次電池の中でも特に、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウムイオン二次電池は、少なくともリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活性物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

【0004】 ここで、負極活性物質としては、一般に金属リチウム、 $Li-Al$ 合金等のリチウム合金、ポリアセチレンやポリビロール等のリチウムをドープした導電性

30 高分子、リチウムイオンを結晶中に取り込んだ層間化合物や炭素材料等が用いられている。また、電解液としては、非プロトン性有機溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液が用いられている。

【0005】 一方、正極活性物質には、金属酸化物、金属硫化物、或いはポリマーが用いられ、例えば TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_3$ 、 V_2O_5 等が知られている。これらの材料を用いた非水電解質二次電池の放電反応は、負極においてリチウムイオンが電解液中に溶出し、正極では正極活性物質の層間にリチウムイオンがインターラーリングすることによって進行する。逆に、充電する場合には、上記の逆反応が進行し、正極においては、リチウムがインターラーリングする。すなわち、負極からのリチウムイオンが正極活性物質に出入りする反応を繰り返すことによって充放電を繰り返すことができる。

【0006】 現在、リチウムイオン二次電池の正極活性物質としては、高エネルギー密度、高電圧を有すること等から、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等が用いられている。しかし、これらの正極活性物質は、クラーク数の低い金属元素をその組成中に有しているため、コストが高くつく他、安定供給が難しいという問題があ

(3)

特開2002-110162

3

る。また、これらの正極活物質は、毒性も比較的高く、環境に与える影響も大きいことから、これらに代わる新規正極活物質が求められている。

【0007】これに対し、オリビン構造を有する L_xFePO_4 をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることが提案されている。 L_xFePO_4 は、体積密度が 3.6 g/cm^3 と大きく、 3.4 V の高電位を発生し、理論容量も 170 mAh/g と大きい。また、 L_xFePO_4 は、初期状態で、電気化学的に脱ドープ可能なし₁を、 Fe 原子 1 個当たりに 1 個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。しかも L_xFePO_4 は、資源的に豊富で安価な材料である鉄をその組成中に有しているため、上述の $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等と比較して低コストであり、また、毒性も低いため環境に与える影響も小さい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 L_xFePO_4 の電子伝導率は低いため、 L_xFePO_4 を正極活物質として用いた場合、導電材を多量に正極活物質に混入させなければならない。ここで、導電材の粒径は L_xFePO_4 の粒径と比較して大きいため、正極活物質中に占める L_xFePO_4 の割合が減少してしまい、その結果、電池容量が小さくなってしまうという問題がある。

【0009】本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、優れた電子伝導性を有する正極活物質を提供することを目的とする。また、当該正極活物質を用いて、高容量であり、且つサイクル特性に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】以上の目的を達成するために、本発明に係る正極活物質は、一般式 L_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、ブルナウアーエメットテラーの式により求めた比表面積が $10.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするものである。

【0011】以上のように構成された正極活物質は、正極活物質のブルナウアーエメットテラーの式により求めた比表面積が $10.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上と規定されているため、単位重畳当たりの比表面積が十分に大きいものとされ、正極活物質と導電材との接触面積が大きくなる。したがって、正極活物質の電子伝導性は良好なものとされる。

【0012】また、上述した目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と負極活物質を有する負極と非水電解質とを備え、正極活物質が、一般式 L_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、ブルナウアーエメットテラーの式により求めた比

4

表面積が $10.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするものである。

【0013】以上のように構成された非水電解質電池では、正極活物質として、一般式 L_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、ブルナウアーエメットテラーの式により求めた比表面積が $10.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上と規定された正極活物質を用いているため、正極活物質の単位重畳当たりの比表面積が十分に大きいものとされ、正極活物質と導電材との接触面積が大きくなる。したがって、正極活物質の電子伝導性は良好なものとされる。

【0014】また、上述した目的を達成するために、本発明に係る正極活物質は、一般式 L_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、一次粒子の粒径が $3.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするものである。

【0015】以上のように構成された正極活物質は、その一次粒子の粒径が $3.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下と規定されているため、単位重畳当たりの比表面積が十分に大きいものとされ、正極活物質と導電材との接触面積が大きくなる。したがって、正極活物質の電子伝導性は良好なものとされる。

【0016】また、上述した目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と負極活物質を有する負極と非水電解質とを備え、正極活物質が、一般式 L_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、一次粒子の粒径が $3.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするものである。

【0017】以上のように構成された非水電解質電池では、正極活物質として、一般式 L_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、一次粒子の粒径が $3.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下と規定された正極活物質を用いているため、正極活物質の単位重畳当たりの比表面積が十分に大きいものとされ、正極活物質と導電材との接触面積が大きくなる。したがって、正極活物質の電子伝導性は良好なものとなり、非水電解質電池は、高容量であり、且つサイクル特性に優れたものとされる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0019】本発明を適用して製造される非水電解液電池 1 は、図 1 に示すように、負極 2 と、負極 2 を收容する負極缶 3 と、正極 4 と、正極 4 を收容する正極缶 5 と、正極 4 と負極 2 との間に配されたセパレータ 6 と、絶縁ガスケット 7 を備え、負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液が充填されてなる。

(4)

特開2002-110162

5

【0020】負極2は、負極活性物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活性物質として、リチウムをドープ、脱ドープ可能な材料を用いる場合には、負極2は、負極集電体上に、上記負極活性物質を含有する負極活性物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【0021】リチウムをドープ、脱ドープ可能な負極活性物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドープされた導電性高分子、炭素材料や金属酸化物などの層状化合物を用いることができる。

【0022】負極活性物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の負極活性物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0023】負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0024】正極4は、例えばアルミニウム箔等からなる正極集電体上に、リチウムを電気化学的に放出することが可能であり、且つ吸収することも可逆的に可能である正極活性物質を含有する正極活性物質層が形成されてなる。

【0025】正極活性物質としては、詳細な製造方法は後述するが、オリビン構造を有し、一般式 L_xFePO_4 （式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。）で表される化合物と炭素材料との複合体、すなわち L_xFePO_4 炭素複合体を用いる。

【0026】以下、 L_xFePO_4 として L_xFePO_4 を用い、これと炭素材料とからなる複合体を正極活性物質として用いる場合について説明する。

【0027】 L_xFePO_4 炭素複合体は、 L_xFePO_4 粒子の表面に、当該 L_xFePO_4 粒子の粒径に比べて極めて小とされる粒径を有する炭素材料の粒子が多数個、付着してなるものである。炭素材料は導電性を有するので、炭素材料と L_xFePO_4 とから構成されるし、 L_xFePO_4 炭素複合体は、例えば L_xFePO_4 と比較すると電子伝導性に優れている。すなわち、 L_xFePO_4 炭素複合体は、 L_xFePO_4 粒子の表面に付着してなる炭素粒子により電子伝導性が向上するので、 L_xFePO_4 本来の空隙を十分に引き出される。したがって、正極活性物質として L_xFePO_4 炭素複合体を用いることにより、高容積を有する非水電解液電池1を実現できる。

【0028】 L_xFePO_4 炭素複合体における単位重量当たりの炭素含有量は、3重量%以上であることが好ましい。 L_xFePO_4 炭素複合体における単位重量当たりの炭素含有量が3重量%未満である場合、 L_xFePO_4 粒子の表面に付着している炭素粒子の量が十分でないため、電子伝導性向上の効果を十分に得ることができない虞がある。

【0029】 L_xFePO_4 炭素複合体を構成する炭素

6

材料としては、ラマン分光法において、グラファイト（以下、Grと称する。）のラマンスペクトルの波数1340～1360cm⁻¹に出現する回折線に対する波数1570～1590cm⁻¹に出現する回折線の強度面積比A（D/G）が0.3以上であるものを好適に用いることができる。

【0030】ここで、強度面積比A（D/G）は、図2に示すようにラマン分光法により測定された波数1570～1590cm⁻¹に出現するGピークと波数1340～1360cm⁻¹に出現するDピークとのバックグラウンドを含まないラマンスペクトル強度面積比A（D/G）と定義する。また、バックグラウンドを含まないとは、ノイズ部分は含まないことを意味する。

【0031】上述したように、Grのラマンスペクトルの致あるピークの中に波数1570～1590cm⁻¹に現れるGピークと波数1340～1360cm⁻¹に現れるDピークと呼ばれる2つのピークが観察される。このうち、Dピークは、本来Gピーク由来のピークではなく、構造が歪んで構造の対称性が低くなったときに現れるラマン不活性のピークである。それゆえ、Dピークは、Grの歪んだ構造の尺度となり、DピークとGピークとの強度面積A（D/G）は、Grのa軸方向結晶子サイズL_aの逆数と直線的関係を有することが知られている。

【0032】このような炭素材料としては、具体的には、アセチレンブラック等の非晶質系炭素材料を好ましく用いることができる。

【0033】また、上述したような強度面積比A（D/G）が0.3以上である炭素材料は、例えば粉碎器で粉砕する等の処理を施すことで得ることができる。そして、粉碎時間を制御することにより、容易に任意のA（D/G）を有する炭素材料を得ることができる。

【0034】例えば、晶質炭素材である黒鉛は、遊星型ポールミル等の強力な粉碎器を用いて粉碎することで構造が容易に破壊されて非晶質化が進み、それにしたがって強度面積比A（D/G）は増大する。つまり、粉碎器の運転時間を制御することによって任意のA（D/G）、すなわち0.3以上である炭素材料を容易に得ることが可能となる。したがって、粉碎を施すことにより、炭素材料として晶質炭素系材料等も好ましく用いることができる。

【0035】また、 L_xFePO_4 炭素複合体の粉体密度は、2.2g/cm³以上であることが好ましい。 L_xFePO_4 炭素複合体は、その粉体密度が2.2g/cm³以上となる程度に合成原料に対してミリングが施されると、十分に微小化されたものとなる。したがって、正極活性物質の充填率が向上し、高容積を有する非水電解液電池1を実現できる。また、 L_xFePO_4 炭素複合体は、上記粉体密度を満たすように微小化されているので、その比表面積は増大しているといえる。つまり、

り、 $LiFePO_4$ と炭素材料との接触面積を十二分に確保することができ、電子伝導性を向上させることができとなる。

【0036】 $LiFePO_4$ 、炭素複合体の粉体密度が $2.2 g/cm^3$ 未満である場合、 $LiFePO_4$ 、炭素複合体は十分に圧縮されてないため、正極4における活物質充填率の向上が困難である。

【0037】本発明においては、 $LiFePO_4$ 、炭素複合体のフルケウアーエメットテラー(以下、BETと称する。)比表面積を、 $10.3 m^2/g$ 以上と規定する。 $LiFePO_4$ 、炭素複合体のBET比表面積を $10.3 m^2/g$ 以上と規定することによりすると、単位重量当たりにおける $LiFePO_4$ の比表面積を十分に大きいものとすることができ、 $LiFePO_4$ と炭素材料との接触面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質の電子伝導性を確実に向上させることができる。

【0038】さらに、本発明においては、 $LiFePO_4$ 、炭素複合体の一次粒径を $3.1 \mu m$ 以下と規定する。 $LiFePO_4$ 、炭素複合体の一次粒径を $3.1 \mu m$ 以下と規定することにより、単位重量当たりにおける $LiFePO_4$ の比表面積を十分に大きいものとすることができ、 $LiFePO_4$ と炭素材料との接触面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質の電子伝導性を確実に向上させることができる。

【0039】正極活性質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の正極活性質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0040】正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0041】セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $0.1 \mu m$ 以下が適当である。

【0042】絶縁ガスケット7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0043】非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0044】非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチルラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル

-1,3-ジオキサン、プロピオン酸メチル、醋酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができます。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

【0045】また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも特に、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ を使用することが好ましい。

【0046】なお、本発明を適用した非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質を用いた場合にも適用可能である。ここで、固体電解質としては、リチウムイオン導通性を有する材料であれば無機固体電解質、ゲル状電解質等の高分子固体電解質の何れも用いることができる。ここで、無機固体電解質としては、塩化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。また、高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、その高分子化合物は、ポリ(エチレンオキサイド)や、同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)エステル系高分子、アクリレート系高分子等を単独、又は分子中に共重合、又は混合して用いることができる。この場合、例えばゲル状電解質のマトリックスとしては、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子材料を用いることができる。このような高分子材料としては、例えば、ポリ(ビニリデンフルオロライド)や、ポリ(ビニリデンフルオロライド-CO-ヘキサフルオロプロピレン)等のフッ素系高分子、ポリ(エチレンオキサイド)や、同架橋体などのエーテル系高分子、またポリ(アクリロニトリル)などを用いることができる。そして、これらの中でも特に、酸化還元安定性の観点からフッ素系高分子を用いることが好ましい。

【0047】上述のように構成される非水電解液電池1の製造方法について、以下に説明する。

【0048】まず、正極活物質として $LiFePO_4$ と炭素材料との複合体を、以下に示す製造方法に従って合成する。

【0049】この正極活物質を合成するには、 $LiFePO_4$ の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加する。 $LiFePO_4$ の合成原料としては、 Li_2PO_4 と、 Fe

(6)

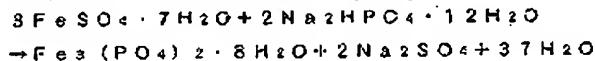
特開2002-110162

9

$(PO_4)_3$ 又はその水和物である $Fe_2(PO_4)_3 \cdot nH_2O$ (ただし、nは水和物である。) とを用いる。

【0050】以下、合成原料として、リン酸リチウム (Li_2PO_4) と、下記に示すようにして合成されるリン酸第一鉄八水和物 ($Fe_2(PO_4)_3 \cdot 8H_2O$) を用い、この合成原料に炭素材料を添加した後に種々の工程を行うことにより、 $LiFePO_4$ 炭素複合体を合成する場合について説明する。

【0051】まず、 $LiFePO_4$ の合成原料と炭素材料とを混合して混合物とする混合工程を行う。次いで、混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程を行う。次いで、ミリング工程でミリングを施した後*



【0055】合成原料であるリン酸第一鉄八水和物には、その合成工程上、ある程度の Fe^{3+} が含まれている。合成原料に Fe^{3+} が残存すると、焼成により 3 倍の Fe 化合物が生成されるため、 $LiFePO_4$ 炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう。このため、焼成前の合成原料に還元剤を添加し、焼成時に合成原料中に含まれている Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元する必要がある。

【0056】しかし、還元剤による Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元能力には限界があり、合成原料中の Fe^{3+} の含有量が多すぎる場合、 Fe^{3+} が還元されきれずに $LiFePO_4$ 炭素複合体中に残存してしまうことがある。

【0057】そこで、リン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対する Fe^{3+} の含有量を、61 重量% 以下とすることが好ましい。合成原料であるリン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対する Fe^{3+} の含有量を 61 重量% 以下とあらかじめ制限することにより、焼成時において Fe^{3+} を残存させることなく、すなわち Fe^{3+} 起因する不純物の生成をさせることなく、 $LiFePO_4$ 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。

【0058】なお、リン酸第一鉄八水和物を生成する際の放置時間が長いほど、生成物中の Fe^{3+} の含有量が多くなるので、放置時間を所定の時間に制御することにより、任意の Fe^{3+} の含有量を有するリン酸第一鉄八水和物を生成させることができる。また、リン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対する Fe^{3+} の含有量は、メスバウア測定法により測定することができる。

【0059】また、合成原料に添加される炭素材料は、合成原料のリン酸第一鉄八水和物中に含まれる Fe^{3+} が大気中の酸素や焼成等により Fe^{3+} に酸化されたとしても、焼成時に Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元する還元剤として働く。したがって、合成原料に Fe^{3+} が残存していたとしても、不純物の生成が防止され、 $LiFePO_4$ 炭素複合体の単相合成が可能となる。さらに、炭素材料は、合成原料に含まれる Fe^{3+} の Fe^{2+} への酸化を防止する酸化防止剤として働く。すなわち、炭素材料は、焼成前又

10

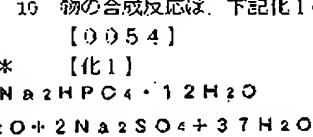
* 合物を焼成する焼成工程を行う。

【0052】混合工程では、合成原料として、リン酸リチウムとリン酸第一鉄八水和物とを所定比で混合し、さらに炭素材料を添加して混合物とする。

【0053】合成原料として用いるリン酸第一鉄八水和物は、硫酸鉄七水和物 ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$) を水に溶かしてなる水溶液に、リン酸水素二ナトリウム一二水和物 ($2Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) を添加し、所定の時間放置することにより合成される。リン酸第一鉄八水和物の合成反応は、下記化 1 に示す反応式で表される。

【0054】

【化 1】



は焼成時において大気中及び焼成炉内に存在する酸素により、 Fe^{3+} が Fe^{2+} へ酸化されてしまうことを防止する。

【0060】すなわち、炭素材料は、上述したように正極活性物質の電子伝導性を向上させる導電材としての働きをするとともに、還元剤及び酸化防止剤として働く。なお、この炭素材料は、 $LiFePO_4$ 炭素複合体の構成要素となるので、 $LiFePO_4$ 炭素複合体の合成後に除去する必要がない。したがって、 $LiFePO_4$ 炭素複合体の製造が効率化される。

【0061】なお、 $LiFePO_4$ 炭素複合体の単位重量あたりの炭素含有量は、3 重量% 以上とすることが好ましい。 $LiFePO_4$ 炭素複合体の単位重量あたりの炭素含有量を 3 重量% 以上とすることにより、 $LiFePO_4$ が本来有する容積及びサイクル特性を十分に引き出すことが可能となる。

【0062】ミリング工程では、混合工程で得られた混合物に、粉碎・混合同時に行うミリングを施す。本発明におけるミリングとは、ポールミルを用いた強力な粉碎・混合をいう。また、ポールミルとしては、例えば遊星型ポールミル、シェイカー型ポールミル、メカノフュージョン等を好適に用いることができる。

【0063】混合工程で得られた混合物にミリングを施すことにより、合成原料及び炭素材料を均一に混合することができる。また、ミリングを施すことにより合成原料を微細化すると、合成原料の比表面積を増大させることができる。したがって、原料同士の接触点が増大し、引き続き焼成工程における合成反応を速やかに進行することができる。

【0064】本発明では、合成原料を含有する混合物にミリングを施すことにより、粒径 $3 \mu m$ 以上の粒子の粒度分布が体積基準の積算頻度にして 22% 以下となることが好ましい。合成原料の粒度分布を上記範囲とすることにより、合成原料は、表面積として、合成反応に十分な表面活性を得ることができる広さを有するものとな

67

特許2002-119162

11

る。これにより、焼成温度が例えば640℃という合成原料の融点以下という低い温度であっても、反応効率が良好であり、LiFePO₄炭素複合体の単相合成を確実に行なうことが可能となる。

〔0065〕また、L:FePO₄炭素複合体の粉体密度が2.2 g/cm³以上となるように、ミリングを施すことが好ましい。上記粉体密度となるように合成原料を微小化することにより、L:FePO₄の比表面積を大きくすることができる。これにより、L:FePO₄と炭素材料との接触面積を大きくすることができ、正極活性物質の電子伝導性を向上させることができるとなる。

$$\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 3\text{LiFePO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$$

(ただし、nは水和度であり、

〔0069〕上記化2に示す反応式から明らかなように、合成原料として $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた場合、副生成物が生じない。また、 $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合、副生成物として無毒である水のみが生じる。

〔9970〕ところで、従来は合成原料として炭酸リチウム※



〔0072〕上記化3に示す反応式から明らかなように、従来のLi₁FePO₄の合成方法では、焼成時に有毒なアンモニアや酢酸等の副生成物が生じていた。このため、これら有毒な副生成物を処理するための大規模な集気装置等の設備が必要となり、製造コスト上昇の原因となっていた。また、これらの副生成物が大変に生じるため、Li₁FePO₄の収率が低下していた。

〔0073〕本発明においては、合成原料としてし、
PO₄と、Fe_x(PO₄)_y、又はその水和物であるFe_x(PO₄)_y·nH₂O(ただし、nは水和度である。)とを用いているので、有毒な副生成物が生じることなく、目的物質であるL:FePO₄を得られる。言い換えると、従来の製造方法に比べて、焼成時における安全性が著しく向上する。また、従来では有毒な副生成物を処理するために大規模な処理設備が必要だったが、本発明の製造方法では、副生成物が無毒である水なので、処理工程を大幅に簡略化でき、処理設備を縮小できる。したがって、従来の副生成物であるアンモニア等を処理する際に比べて、製造コストを大幅に削減することができる。さらにまた、上記化2に示す反応式から明らかのように、副生成物の生成が少ないので、L:FePO₄の收率を大幅に向上させることができる。

〔0074〕混合物の焼成を行なう際の焼成温度は、トヨ

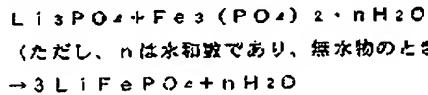
の合成方法により 400°C へ 900°C とすることが可能であるが、電池性能を考慮すると、 600°C 程度とすることが好ましい。焼成温度が 400°C 未満であると、化

* [0066] 焼成工程では、ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する。混合物を焼成することにより、リン酸リチウムとリン酸第一鉄八水和物とを反応させ、Li₂FePO₄を合成する。

〔0067〕 LiFePO_4 の合成反応は、下記化2に示す反応式で表される。なお、下記化に示す反応式においては、 Li_2PO_4 と、 $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 又はその水和物である $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、nは水和数である。) とを反応させた場合を示す。

0 [0068]

【化2】



※ウム、リン酸二水素アンモニウム及び酢酸鉄(II)を所定比で混合し、焼成し、下記化3に示す反応によってLi₂FePO₄を合成していた。

〔 0071 〕

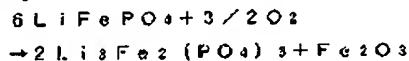
29 【化3】

学反応及び結晶化が十分に進まず、合成原料である Li_2PO_4 等の不純物相が存在し、均一なし： Fe_2PO_4 を得られない虞がある。一方、焼成温度が $900^{\circ}C$ を上回ると、結晶化が過剰に進行して Li_2FePO_4 の粒子が大きくなり、 Li_2FePO_4 と炭素材料との接触面積が減少し、電子伝導性が下がるため、十分な放電容量を得られない虞がある。

〔0075〕焼成時において、合成された L_iFePO_4 、炭素複合体中の Fe は 2 価の状態である。このため、合成温度である 600°C 程度の湿度においては、 L_iFePO_4 、炭素複合体中の Fe は、焼成雰囲気中の酸素によって下記化 4 に示す反応式により Fe^{3+} にすみやかに酸化されてしまう。これに起因して、3 価の Fe 化合物等の不純物が生成され、 L_iFePO_4 、炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう。

49 [0076]

〔化4〕



〔9077〕ところで、焼成雰囲気として窒素、アルゴン等の不活性ガス又は水素や一酸化炭素等の還元性ガスを用いるとともに、焼成雰囲気中の酸素濃度を、 Li_2FePO_4 炭素複合体中の Fe^{2+} が酸化されない範囲、すなわち 10.12 ppm （体積）以下とすることが好ましい。焼成雰囲気中の酸素濃度を、 10.12 ppm （体

(8)

特開2002-110162

13

14

以下とすることにより、600°C程度の合成温度においてもFeの酸化を防止し、Li₁FePO₄、炭素複合体の単相合成を確実に行うことが可能となる。焼成雰囲気中の酸素濃度が、1012 ppm (体積) よりも多い場合には、焼成雰囲気中の酸素量が多すぎるため、Li₁FePO₄、炭素複合体中のFeがFe³⁺に酸化されてしまい、これに起因して不純物が生成してしまうため、Li₁FePO₄、炭素複合体の単相合成が妨げられる虞がある。

【0078】焼成後のLi₁FePO₄、炭素複合体の取り出しについては、焼成後のLi₁FePO₄、炭素複合体の取り出し温度、すなわちLi₁FePO₄、炭素複合体を大気中に暴露する際のLi₁FePO₄、炭素複合体の温度は305°C以下とすることが好ましい。また、焼成後のLi₁FePO₄、炭素複合体の取り出し温度を204°C以下とすることがより好ましい。Li₁FePO₄、炭素複合体の取り出し温度を305°C以下とすることにより、焼成後のLi₁FePO₄、炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化され、不純物が生成されることを防止できる。

【0079】焼成後にLi₁FePO₄、炭素複合体を十分に冷却しない状態で取り出した場合、Li₁FePO₄、炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化され、不純物が生成する虞がある。しかしながら、あまり低い温度までLi₁FePO₄、炭素複合体を冷却すると、作業効率の低下を招く虞がある。

【0080】したがって、焼成後のLi₁FePO₄、炭素複合体の取り出し温度を305°C以下とすることにより、焼成後のLi₁FePO₄、炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化されて不純物が生成されることを防止するとともに、作業効率も維持することが可能となり、電池特性として好ましい特性を有するLi₁FePO₄、炭素複合体を効率よく合成することができる。

【0081】なお、焼成後のLi₁FePO₄、炭素複合体の冷却は焼成炉内で行うが、このときの冷却方法は、自然冷却でも良く、また、強制冷却でも良い。ただし、冷却時間の短縮、すなわち、作業効率を考慮した場合には、強制冷却することが好ましい。そして、強制冷却する場合には、焼成炉内を上述した酸素濃度、すなわち1012 ppm (体積) 以下とするように酸素と不活性ガスとの混合ガス、又は不活性ガスのみを焼成炉内に供給すれば良い。

【0082】上記においては、炭素材料の添加をミリングを施す前に行っているが、炭素材料の添加は、ミリング後又は焼成後に行うことも可能である。

【0083】ただし、炭素材料を焼成後に添加する場合、焼成時の還元効果、及び酸化防止効果を得ることはできず、導電性向上効果のみのために用いるという条件が付く。したがって、炭素材料を焼成後に添加する場合、他の手段によりFe³⁺の残存を防止することが必要

となる。

【0084】また、炭素材料を焼成後に添加する場合、焼成により合成された生成物はLi₁FePO₄、炭素複合体ではなく、Li₁FePO₄である。そこで、焼成により合成されたLi₁FePO₄に炭素材料を添加した後、再度ミリングを施す。ミリングを再度行うことにより、添加した炭素材料は微細化され、Li₁FePO₄の表面に付着しやすくなる。また、ミリングを再度行うことにより、Li₁FePO₄と炭素材料とが十分に混合されるので、微細化された炭素材料をLi₁FePO₄の表面に均一に付着させることができる。したがって、焼成後に炭素材料を添加した場合においても、ミリングを施す前に炭素材料を添加した場合と同様の生成物、すなわちLi₁FePO₄、炭素複合体を得ることが可能であり、また、上述した同様の効果を得ることが可能である。

【0085】上述のようにして得られたLi₁FePO₄、炭素複合体を正極活性物質として用いた非水溶液電池1は、例えば次のようにして製造される。

【0086】負極2としては、まず、負極活性物質と接着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活性物質層を形成することにより負極2が作製される。上記負極合剤の接着剤としては、公知の接着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活性物質となる金属リチウムをそのまま負極2として用いることもできる。

【0087】正極4としては、まず、正極活性物質となるLi₁FePO₄、炭素複合体と接着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活性物質層を形成することにより正極4が作製される。上記正極合剤の接着剤としては、公知の接着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0088】非水溶液液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0089】そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ボリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水溶液液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかじめて固定することにより、コイン型の非水溶液液電池1が完成する。

【0090】以上のようにして製造されたLi₁FePO₄、炭素複合体を正極活性物質とする非水溶液液電池1は、正極活性物質の充填率が高く、電子伝導性に優れたものとなる。したがって、この非水溶液液電池1は、リチウムイオンのドープ及び脱ドープが良好に行われるため、大容量を有するとともに、Li₁FePO₄が本来有する虞

(9)

特開2002-110162

15

れたサイクル特性が十分に引き出されるため、大容量且つサイクル特性に優れる。

【0091】なお、上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0092】

【実施例】以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて説明する。ここでは、本発明の効果を調べるべく、Li:FePO₄炭素複合体を合成し、得られたLiFePO₄炭素複合体を正極活物質として用いて非水電解液電池を作製し、その特性を評価した。

【0093】実験1

まず、ブルナウアーメットテラーの式により求めたLi:FePO₄炭素複合体の比表面積の相違による電池特性の違いを評価するために、ミリング時間を変化させて正極活物質を合成し、これを用いてテストセルを作製した。

【0094】<実施例1>

【正極活物質の調製】まず、Li_{1-x}PO₄とFe_x(PO₄)₂と、リチウムと鉄との元素比率が1:1となるように混台し、さらに非晶質系炭素材料であるアセチレンブラック粉末を焼成物全体の1.5重合%となるように添加して混合物とした。次に、混合物及び直径1.0mmのアルミナ製ボールを、質合比で混合物:アルミナ製ボール=1:2として直径1.0mmのアルミナ製ボットに投入し、遊星型ポールミルを用いてこの混合物にミリングを施した。なお、遊星型ポールミルとして、実験用遊星回転ポットミル「LA-P01」(伊藤製作所製)を使用し、下記に示す条件としてミリングを施した。

【0095】ここで、遊星型ポールミルでのミリングは、直径1.0mmのアルミナ製ボットに混合試料と直径1.0mmのアルミナ製ボールとを、質合比を混合試料:アルミナ製ボール=1:2として投入して以下の条件で行った。

【0096】遊星型ポールミルミリング条件

公転半径: 200mm

公転回転数: 250 rpm

自転回転数: 250 rpm

運転時間: 10h

次に、ミリングを施した混合試料を、セラミックるつぼに入れ、窒素雰囲気中の電気炉にて600°Cの温度で5時間焼成することによりLiFePO₄炭素複合体を得た。

【0097】さらに、上記で得られたLiFePO₄炭素複合体をアルミナ製容器に投入し、遊星型ポールミルを用いて第2のミリングを施して粉碎を行い、正極活物質としてのLiFePO₄炭素複合体を得た。

(10)

特開2002-110162

16

【0098】ここで、遊星型ポールミルは、上記と同じものを用いた。また、遊星型ポールミルでの第2のミリングは、公転回転数を100 rpmとし、第2のミリングでの遊星型ポールミルの運転時間、すなわち第2のミリング時間を30分としたこと以外は、上記と同様にして行った。

【0099】(液系テストセルの作製)次に、上述のようにして得られたLiFePO₄炭素複合体を正極活物質として用いて電池を作製した。

【0100】まず、正極活物質として上記において作製したLiFePO₄炭素複合体を9.5重合部と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリ(ビニリデンフルオロライド)5重合部とを混合した後、加圧成形して直径1.5mm、厚み0.1mmのペレット状の正極とした。

【0101】ついで、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0102】ついで、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、LiPF₆を1

20mLの濃度で溶解させることにより非水電解液を作製した。

【0103】以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかじめて固定することにより、直径2.0、0mm、厚み1.6mmの2016型のコイン型テストセルを作製した。

【0104】<実施例2>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を60分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0105】<実施例3>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を120分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0106】<実施例4>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を150分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0107】<実施例5>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を180分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0108】<比較例1>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を0分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0109】<比較例2>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を1分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン

(10)

特開2002-110162

17

18

型テストセルを作製した。

【0110】<比較例3>第2のミリング時間、すなわち遊星型ボールミルの運転時間を2分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活性物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0111】<比較例4>第2のミリング時間、すなわち遊星型ボールミルの運転時間を6分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活性物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0112】<比較例5>第2のミリング時間、すなわち遊星型ボールミルの運転時間を10分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活性物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0113】<実施例1>第2のミリング時間、すなわち遊星型ボールミルの運転時間を0分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活性物質を作製し、コイン型

*型テストセルを作製した。

【0113】以上のようにして、第2のミリングにより粉碎を施した実施例1乃至実施例5及び比較例1乃至比較例5の正極活性物質であるL₁FePO₄炭素複合体について、X線回折測定及び比表面積測定を行った。X線回折測定は、X線回折計：RINT2000（リガク社製）を用いて行い、また、比表面積測定は、BET法比表面積測定装置：フロソープ2300（島津製作所社製）を用いて窒素バージで行った。比表面積の測定結果を表1に示す。

【0114】

【表1】

	BET比表面積(m ² /g)	第2のミリング時間(min)	初期放電容量(mAh/g)	50サイクル後容量(mAh/g)	維持率(%)	電池評価
比較例1	1.6	0	38	32	84.2	×
比較例2	2.4	1	50	35	70.0	×
比較例3	4.1	2	56	39	69.6	×
比較例4	6.8	6	88	42	47.7	×
比較例5	9.1	10	91	63	69.2	×
実施例1	10.3	30	108	93	86.1	○
実施例2	26.4	60	121	113	93.4	○
実施例3	32.1	120	154	144	93.5	○
実施例4	49.5	150	160	153	95.6	○
実施例5	60.1	180	161	155	96.3	○

【0115】X線回折測定の結果、ミリングを施したことによるL₁FePO₄炭素複合体の結晶において、顕著な結晶の破壊は認められなかった。

【0116】また、表1より、L₁FePO₄炭素複合体の比表面積は、ミリングを施すことにより大きくなり、第2のミリング時間、すなわち第2のミリングにおける遊星型ボールミルの運転時間が長いほど、比表面積の大きなL₁FePO₄炭素複合体を得られることが判った。

【0117】また、以上のようにして作製した実施例1乃至実施例5、比較例1及び比較例5のコイン型テストセルについて、以下のようにして充放電サイクル特性試験を行い、初期放電容量密度及び50サイクル後の放電容量維持率を求めた。

【0118】<充放電サイクル特性試験>充放電サイクル特性は、充放電を繰り返した後の容量維持率により評価した。

【0119】各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.2Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.2Vに保ったまま充電を行った。そして、電流が0.01mA/cm²以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0Vまで低下した時点で放電を終了させた。

【0120】以上の工程を1サイクルとして、これを50サイクル行い、1サイクル目及び50サイクル目における放電容量を求めた。そして、1サイクル目の放電容

量(C1)に対する、50サイクル目の放電容量(C2)の比率((C2/C1)×100)を放電容量維持率として求めた。なお、充電時、放電時とともに常温(25°C)で行い、このときの電流密度はり、1mA/cm²とした。その結果を表1に合わせて示す。なお、表1における電池評価は、初期放電容量が100mAh/g以上、且つ50サイクル目の放電容量が50%以上のものに○を、初期放電容量が100mAh/g未満、もしくは50サイクル目の放電容量が50%未満のものに×を記した。ここで、100mAh/g以上、且つ50%以上は、電池特性として望ましい初期放電容量及び50サイクル目の放電容量維持率である。

【0121】表1より、L₁FePO₄炭素複合体の比表面積が10.3m²/g以上である実施例1乃至実施例5では、実用レベルの電池特性として望ましい初期放電容量100mAh/gを越えた良好な値を示しており、また、50サイクル目の放電容量維持率も実用レベルの電池特性として望ましい50%を大きく越えた良好な値を示している。これは、L₁FePO₄炭素複合体の比表面積が、L₁FePO₄炭素複合体と導電材との接触面積を十分大きくするのに適正な値、すなわち10.3m²/g以上とされているため、L₁FePO₄炭素複合体、すなわち正極活性物質の電子伝導性が良好なものとされているためと考えられる。

【0122】一方、L₁FePO₄炭素複合体の比表面積が10.3m²/g未満である比較例1乃至比較例4では、実用レベルの電池特性として望ましい初期放電容

(11)

特開2002-110162

19

充電度100 mAh/gを大きく下回った低い値を示しており、また、50サイクル目の放電容量維持率も実用レベルの電池特性として望ましい50%を下回った低い値となっている。また、比較例5では、50サイクル目の放電容量維持率も実用レベルの電池特性として望ましい50%を超えた値となっているが、初期放電容量密度は実用レベルの電池特性として望ましい初期放電容量密度100 mAh/gを下回っており、電池評価としては好ましくない。これは、LiFePO₄炭素複合体の比表面積が、LiFePO₄炭素複合体と導電材との接触面積を十分大きくするのに適正な値、すなわち10.3 m²/gよりも小さいため、LiFePO₄炭素複合体、すなわち正極活性物質の電子伝導性が不十分であるためと考えられる。

【0123】以上のことより、LiFePO₄炭素複合体の比表面積を10.3 m²/g以上とすることにより、優れた電子伝導性を有する正極活性物質を作製することができるといえる。そして、当該LiFePO₄炭素複合体を正極活性物質として用いることにより、優れた電子伝導性を有する非水電解質電池を構成することができるといえる。

【0124】〔ポリマー電池の作製〕次に、ポリマー電池を作製し、特性を評価した。

【0125】
【実施例6】まず、ゲル状電解質を以下に示すようにして作製した。まず、ヘキサフルオロプロピレンが6.9重量%の割合で共重合されたポリフッ化ビニリデンと、非水電解液と、ジメチルカーボネートとを混合し、搅拌、溶解させ、ソル状の電解質溶液を調製した。次いで、ソル状の電解質溶液に、ビニレンカーボネート(VC)をり、5重量%の割合で添加してゲル状電解質溶液とした。なお、非水電解液として、エチレンカーボネート(EC)と、プロピレンカーボネート(PC)とを体積比で6:4の割合で混合した混合溶媒にLiPF₆をり、8.5 mol/Lの割合で溶解させたものを使用した。

【0126】次いで、正極を以下に示すようにして作製した。まず、実施例1で作製したLiFePO₄炭素複合体を9.5重量部と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリ(ビニリデンフルオロライド)5重量部とを混合した後、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしたものを準備した。次に、このスラリーを厚み2.0 mmのアルミ箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経て正極塗布箔を作製した。次に、この正極塗布箔の片面にゲル状電解質溶液を塗布後、乾燥して溶剤を除去した後、セルの径に並じて直徑15 mmの円形に打ち抜き、正極電極とした。

*台体を9.5重量部と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリ(ビニリデンフルオロライド)5重量部とを混合した後、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしたものを準備した。次に、このスラリーを厚み2.0 mmのアルミ箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経て正極塗布箔を作製した。次に、この正極塗布箔の片面にゲル状電解質溶液を塗布後、乾燥して溶剤を除去した後、セルの径に並じて直徑15 mmの円形に打ち抜き、正極電極とした。

【0127】次いで、負極を以下に示すようにして作製した。まず、黒鉛粉末にバインダーとしてフッ素樹脂粉末を10重量%混合し、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしたものを準備した。次に、このスラリーを銅箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経てセルの大きさに並じて直徑16.5 mmの円形に打ち抜き、負極電極とした。

【0128】以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。そして、正極缶と負極缶とをかじめて固定することにより、直徑20 mm、厚み1.6 mmの2016型のコイン型リチウムポリマー電池を作製した。

【0129】
【実施例7】正極を作製する際に、実施例5で作製したLiFePO₄炭素複合体を用いたこと以外は、実施例6と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製した。

【0130】
【比較例6】正極を作製する際に、比較例3で作製したLiFePO₄炭素複合体を用いたこと以外は、実施例6と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製した。

【0131】以上のようにして作製した実施例6、実施例7及び比較例6のポリマー電池について、上記のようにして充放電サイクル特性試験を行い、初期放電容量密度及び30サイクル後の放電容量維持率を求めた。その結果を表2に示す。

【0132】

【表2】

	BET比表面積 (m ² /g)	初期放電容量 (mAh/g)	30サイクル後の 容量維持率(%)
実施例7	69.1	158	95.8
実施例8	19.3	106	93.1
比較例6	4.1	50	87.1

【0133】表2から判るように、正極活性物質として用いたLiFePO₄炭素複合体のBET比表面積が10.3 m²/g以上である実施例6及び実施例7では、初期放電容量密度、30サイクル後の容量維持率とともに良好な値を示している。一方、正極活性物質として用いたLiFePO₄炭素複合体のBET比表面積が10.3 m²/g未満である比較例6では、初期放電容量密度、30サイクル後の容量維持率ともに低い値となっている。

る。これらのことから、本発明に係る正極活性物質は、非水電解質として非水電解液の代わりにゲル状電解質を用いた場合においても放電容量の向上、サイクル特性の向上という効果を得られることが確認された。

【0134】実験2
について、LiFePO₄炭素複合体における一次粒子の粒径の相違による電池特性の違いを評価するために、ミリング時間を変化させて正極活性物質を合成し、これを用

(12)

特開2002-110162

21

いてテストセルを作製した。

【0135】<実施例8>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を240分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0136】<実施例9>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を200分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0137】<実施例10>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を160分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0138】<実施例11>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を130分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0139】<実施例12>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を100分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0140】<実施例13>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を80分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0141】<実施例14>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を40分としたこと以

22

*外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0142】<実施例15>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を20分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0143】<比較例7>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を5分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0144】<比較例8>第2のミリング時間、すなわち遊星型ポールミルの運転時間を3分としたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、コイン型テストセルを作製した。

【0145】以上のようにして、第2のミリングにより粉碎を施した実施例8乃至実施例15、比較例7及び比較例8の正極活物質であるし、FePO₄、炭素複合体について、X線回折測定及び一次粒子の粒度測定を行った。X線回折測定は、X線回折計：RINT2000

20 (リガク社製)を用いて行った。また、粒度測定は、超音波振動により凝聚粒子分散後、レーザー回折法により粒子の粒度を測定した。そして、最も小粒径側に出現する頻度ピークもしくはそれに準ずる頻度域を一時粒子の粒径とした。一次粒子の粒度測定結果を表3に示す。

【0146】

【表3】

	一次粒径 (μ m)	第2のミリング時間 (min)	初期放電容量 (mAh/g)	50サイクル後 容量 (mAh/g)	維持率 (%)	電池評価
実施例8	0.2	240	164	153	93.3	○
実施例9	0.5	200	161	153	95.0	○
実施例10	0.8	160	160	148	92.5	○
実施例11	0.9	130	156	139	89.1	○
実施例12	1.1	100	145	125	86.2	○
実施例13	1.6	80	132	112	84.8	○
実施例14	2.4	40	118	88	74.6	○
実施例15	3.1	20	107	62	57.9	○
比較例7	3.5	5	72	36	50.0	×
比較例8	4.1	3	59	31	52.5	×

【0147】X線回折測定の結果、ミリングを施したことによるし、FePO₄、炭素複合体の結晶において、顕著な結晶の破壊は認められなかった。

【0148】また、表1より、L₁FePO₄、炭素複合体の一次粒子の粒径は、ミリングを施すことにより小さくなり、第2のミリング時間、すなわち第2のミリングにおける遊星型ポールミルの運転時間が長いほど、一次粒子の粒径の小さなし、FePO₄、炭素複合体を得られることが判った。

【0149】また、以上のようにして作製した実施例8乃至実施例15、比較例7及び比較例8のコイン型テストセルについて、上記と同様にして充放電サイクル特性

40 試験を行い、初期放電容量密度及び50サイクル後の放電容量維持率を求めた。その結果を表3に合わせて示す。なお、表3における電池評価は、初期放電容量が100mAh/g以上、且つ50サイクル目の放電容量が50%以上のものに○を、初期放電容量が100mAh/g未満、もしくは50サイクル目の放電容量が50%未満のものに×を記した。ここで、100mAh/g以上、且つ50%以上は、電池特性として好ましい初期放電容量及び50サイクル目の放電容量維持率である。

【0150】表3より、L₁FePO₄、炭素複合体の一次粒子の粒径が3.1μm以下である実施例8乃至実施例15では、実用レベルの電池特性として好ましい初期

(13)

特開2002-110162

23

放電容量 100 mAh/g を越えた良好な値を示しており、また、50サイクル目の放電容量維持率も実用レベルの電池特性として望ましい50%を大きく越えた良好な値を示している。これは、 LiFePO_4 、炭素複合体の一次粒子の粒径が、 LiFePO_4 、炭素複合体と導電材との接触面積を十分大きくするのに適正な値、すなわち $3.1 \mu\text{m}$ 以下とされているため、 LiFePO_4 、炭素複合体、すなわち正極活物質の重量当たりの表面積が大きくなり、 LiFePO_4 、炭素複合体と導電剤との接触面積が大きくなるため、電子伝導性が良好なものとされていることによると考えられる。

【0151】一方、 LiFePO_4 、炭素複合体の比表面積が $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である比較例7及び比較例8では、実用レベルの電池特性として望ましい初期放電容量密度 100 mAh/g を大きく下回った低い値を示しており、また、50サイクル目の放電容量維持率も実用レベルの電池特性として望ましい50%を下回った低い値となっている。これは、 LiFePO_4 、炭素複合体の一次粒子の粒径が、 LiFePO_4 、炭素複合体と導電材との接触面積を十分大きくするのに適正な値、すなわち $3.1 \mu\text{m}$ よりも大きいため、 LiFePO_4 、炭素複合体、すなわち正極活物質の電子伝導性が不十分であるためと考えられる。

【0152】以上のことより、 LiFePO_4 、炭素複合 *

	一次粒径 (μm)	初期放電容量 (mAh/g)	30サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例16	0.5	158	95.8
実施例17	3.1	102	92.3

【0158】表4から判るように、正極活物質として用いたし、 LiFePO_4 、炭素複合体の一次粒子の粒径が $3.1 \mu\text{m}$ 以下である実施例16及び実施例17では、初期放電容量密度、30サイクル後の容量維持率とともに良好な値を示している。このことから、本発明に係る正極活物質は、非水電解質として非水電解液の代わりにゲル状電解質を用いた場合においても放電容量の向上、サイクル特性の向上という効果を得られることが確認された。

【0159】

【発明の効果】本発明に係る正極活物質は、一般式 Li_xFePO_4 、(式中、 $0 < x \leq 1$ 、0である。)で表される化合物と炭素材料との複合体であり、ブルナウアーエメットテラーの式により求めた比表面積が $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とされるものである。

【0160】以上のように構成された正極活物質は、単位重量当たりの比表面積が十分に大きいものとされ、正極活物質と導電材との接触面積が十分大きいものとされている。したがって、正極活物質の電子伝導性は良好なものとされる。

【0161】また、上述した目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を有する正極

* 体の一次粒子の粒径を $3.1 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、優れた電子伝導性を有する正極活物質を作製することができるといえる。そして、当該し、 LiFePO_4 、炭素複合体を正極活物質として用いることにより、優れた電子伝導性を有する非水電解質電池を構成することができるといえる。

【0153】次に、ポリマー電池を作製し、特性を評価した。

【0154】<実施例16>正極を作製する際に、実施例9で作製したし、 LiFePO_4 、炭素複合体を用いたこと以外は、実施例16と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製した。

【0155】<実施例17>正極を作製する際に、実施例15で作製したし、 LiFePO_4 、炭素複合体を用いたこと以外は、実施例16と同様にしてコイン型リチウムポリマー電池を作製した。

【0156】以上のようにして作製した実施例16及び実施例17のポリマー電池について、上記のようにして充放電サイクル特性試験を行い、初期放電容量密度及び30サイクル後の放電容量維持率を求めた。その結果を表4に示す。

【0157】

【表4】

30 と負極活物質を有する負極と非水電解質とを備え、正極活物質が、一般式 Li_xFePO_4 、(式中、 $0 < x \leq 1$ 、0である。)で表される化合物と炭素材料との複合体であり、ブルナウアーエメットテラーの式により求めた比表面積が $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とされるものである。

【0162】以上のように構成された非水電解質電池は、正極活物質の単位重量当たりの比表面積が十分に大きいものとされ、正極活物質と導電材との接触面積が十分大きいものとされている。したがって、正極活物質の電子伝導性が良好なものとされ、非水電解質電池は、高容量且つサイクル特性に優れたものとされる。

【0163】また、上述した目的を達成するために、本発明に係る正極活物質は、一般式 Li_xFePO_4 、(式中、 $0 < x \leq 1$ 、0である。)で表される化合物と炭素材料との複合体であり、一次粒子の粒径が $3.1 \mu\text{m}$ 以下とされるものである。

【0164】以上のように構成された正極活物質は、単位重量当たりの比表面積が十分に大きいものとされ、正極活物質と導電材との接触面積が十分大きいものとされている。したがって、正極活物質の電子伝導性は良好なものとされる。

(14)

特開2002-110162

25

26

【0165】また、上述した目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、正極活性物質を有する正極と負極活性物質を有する負極と非水電解質とを備え、正極活性物質が、一般式 L_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1$ 。
0である。) で表される化合物と炭素材料との複合体であり、一次粒子の粒径が $3.1 \mu m$ 以下とされるものである。

【0166】以上のように構成された非水電解質電池は、正極活性物質の単位重量当たりの比表面積が十分に大きいものとされ、正極活性物質と導電材との接触面積が十分大きいものとされている。したがって、正極活性物質の電子伝導性が良好なものとされ、非水電解質電池は、高*

* 容量且つサイクル特性に優れたものとされる。

【0167】以上、本発明によれば、電子伝導性に優れた正極活性物質、及び高容量且つサイクル特性に優れた非水電解質電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

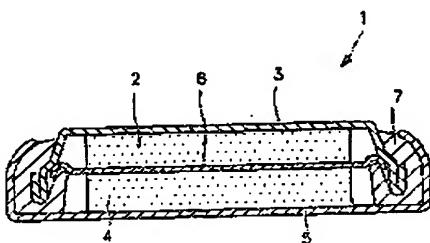
【図1】本発明を適用した非水電解質電池の一構成例を示す横断面図である。

【図2】炭素材料のラマンスペクトルピークを示す特性図である。

【符号の説明】

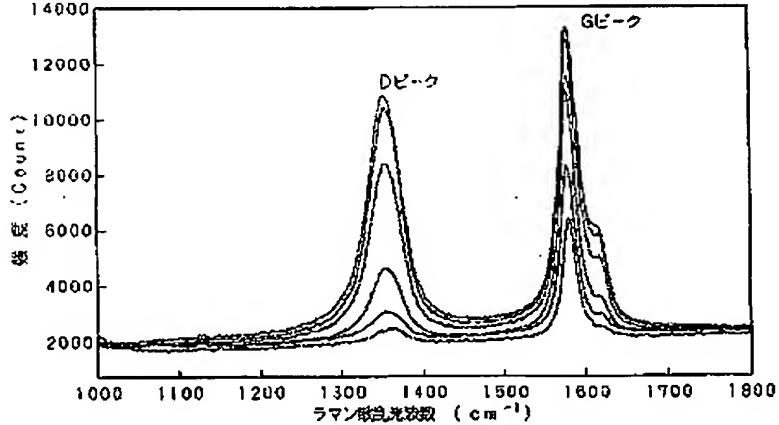
1 非水電解質電池、2 負極、3 負極缶、4 正極、5 正極缶、6 セパレータ、7 沿縁ガスケット

【図1】



10

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 福嶋 弦
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
-株式会社内

(15)

特開2002-110162

F ターム(参考) SH029 AJ06 AK03 AK06 AK18 AL12
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03
HJ02 HJ05 HJ07
SH050 AA12 BA16 CA07 CA14 CA29
CB12 HA02 HA05 HA07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.